

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295100

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.CI.

C08G 63/91

C08G 63/672

D21H 19/24

(21)Application number : 04-129967

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 22.04.1992

(72)Inventor : KAWABE KUNIYASU

UENO TETSUYA

(54) SELF-DISPersed WATER-BASED POLYESTER RESIN, ITS PRODUCTION AND SURFACE TREATING AGENT COMPOSITION FOR PAPER THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin capable of giving water-resistant films, useful as e.g. a surface treating agent for paper by dissolving in an organic solvent a resin produced from a specific diol, aliphatic diol and/or polyol, and bifunctional and/or polyfunctional carboxylic acid(s) followed by addition of a neutralizing agent to the system to effect phase reversal to an aqueous system.

CONSTITUTION: Firstly, a polyester resin with an acid value of 3-70 KOH mg/g is prepared by copolycondensation between at least one kind of alcohol component among (A) diol components of the formula (R is ethylene or propylene; x and y are each an integer of ≥ 1 , $(x+y)$ being 2-7 on average), (B) aliphatic diols and (C) tri or more hydric alcohols, and at least one kind of acid component among (D) bifunctional carboxylic acids (anhydrides) or lower alkyl esters thereof and (E) tri- or more functional carboxylic acids (anhydrides) or lower alkyl esters thereof. Then, this polyester is dissolved in a ketone-based solvent followed by addition of a neutralizing agent to ionize the carboxyl groups followed by addition of water and then distilling the solvent off the system to effect phase reversal to an aqueous system, thus obtaining the objective water-based polyester resin.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3162477

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-295100

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 63/91	N L L	7211-4 J		
63/672	NNH	7211-4 J		
D 21 H 19/24		7199-3 B	D 21 H 1/34	J

審査請求 未請求 請求項の数5(全7頁)

(21)出願番号	特願平4-129967	(71)出願人 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成4年(1992)4月22日	(72)発明者 河辺 邦康 和歌山県和歌山市小松原6-1-55-501 (72)発明者 上野 哲也 和歌山県和歌山市打越町5-17 (74)代理人 弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】自己分散型水系ポリエステル樹脂、その製造方法及び紙用表面処理剤組成物

(57)【要約】

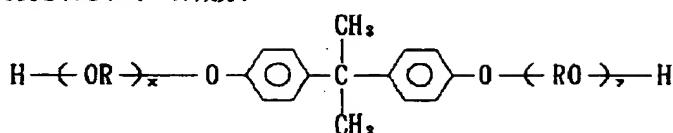
【構成】所定のアルコール成分と、所定の酸成分とを共縮重合して得られる酸価が3~70KOHmg/gのポリエステル樹脂を、ケトン系溶剤に溶解させ、中和剤を加えて該ポリエステル樹脂のカルボキシル基をイオン化し、次いで水を加えた後、ケトン系溶剤を留去して水系に転相したものである自己分散型水系ポリエステル樹脂、その製造方法および該樹脂を含有する紙用表面処理剤組成物。

【効果】本発明によると、乾燥後の皮膜の耐水性が高い自己分散型水系ポリエステル樹脂を得ることができる。また該自己分散型水系ポリエステル樹脂を用いることにより、トナーの低温定着性が改良可能な紙用表面処理剤組成物を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 次式で表されるジオール成分、

* 【化1】



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を表し、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~7である。)

(ロ) 脂肪族ジオール、および(ハ)三価以上の多価アルコールよりなる群から選ばれる一種以上のアルコール成分と、(ニ)二価のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステル、および(ホ)三価以上の多価カルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルよりなる群から選ばれる一種以上の酸成分とを共縮重合して得られる酸価が3~70KOHmg/gのポリエス

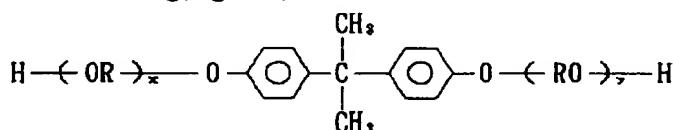
テル樹脂を、ケトン系溶剤に溶解させ、中和剤を加えて該ポリエスル樹脂のカルボキシル基をイオン化し、

10 次いで水を加えた後、ケトン系溶剤を留去して水系に転相したものである自己分散型水系ポリエスル樹脂。

【請求項2】 転相に用いるポリエスル樹脂が、25℃以上のガラス転移温度を有するものである請求項1記載の自己分散型水系ポリエスル樹脂。

【請求項3】 (イ) 次式で表されるジオール成分、

【化2】



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を表し、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~7である。)

(ロ) 脂肪族ジオール、および(ハ)三価以上の多価アルコールよりなる群から選ばれる一種以上のアルコール成分と、(ニ)二価のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステル、および(ホ)三価以上の多価カルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルよりなる群から選ばれる一種以上の酸成分とを共縮重合して得られる酸価が3~70KOHmg/gのポリエスル樹脂を、ケトン系溶剤に溶解させ、中和剤を加えて該ポリエスル樹脂のカルボキシル基をイオン化し、次いで水を加えた後、ケトン系溶剤を留去して水系に転相することを特徴とする自己分散型水系ポリエスル樹脂の製造方法。

【請求項4】 転相に用いるポリエスル樹脂が、25℃以上のガラス転移温度を有するものである請求項1記載の自己分散型水系ポリエスル樹脂の製造方法。

【請求項5】 紙用表面処理剤の成分として請求項1又は2記載の自己分散型水系ポリエスル樹脂を含有することを特徴とする紙用表面処理剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は自己分散型水系ポリエスル樹脂、転相法を特徴とする該樹脂の製造方法、及び該水系ポリエスル樹脂を用いた電子写真用紙、静電記録用紙、又は熱転写紙等の紙用表面処理剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 水性樹脂分散体は、紙、織物、不織布等の表面に塗布、或いは含浸することにより、表面コーティング、接着等の性質向上剤として用いることができる。従来、このような水性樹脂分散体は、大部分のものが乳化重合法によって製造されており、重合反応と生成水性樹脂分散体の安定性を保つため、製造時に数%の乳化剤が使用されている。通常この処方で粒径の小さい水性樹脂分散体を得ようすると、比較的多量の乳化剤を必要とする。

【0003】 しかしながら、乳化剤は乾燥後の皮膜の耐水性、密着性、接着性、耐候性、機械的強度等を低下させるなど有害な副作用を示す。これらの問題点を改良する方法としてソープフリー乳化重合法が注目されている。このような重合法の詳細は多くの文献に述べられており、例えば山崎らの「合成ポリマーラテックスの新展開と問題点」(化学工業資料(東工試ニュース) v. 10, 1. 13 (4) P 3 (1978))に記述されているが、ソープフリー乳化重合より得られた水性樹脂分散体は放置安定性と機械的安定性が著しく悪いといった問題点があり、実用的ではない。

【0004】 一方、従来電子写真法としては、米国特許第2297691号、同第2357809号明細書等に記載されている如く、光導電性絶縁層を一様に帯電させ、次いでその層を露光せしめ、その露光された部分上の電荷を消散させる事により電気的な潜像を形成し、更に該潜像にトナーと呼ばれる着色された電荷をもった微粉末を付着せしめる事によって可視化させ(現像工

程)、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写せしめた後(転写工程)、加熱、圧力、或いはその他適當な定着法により永久定着せしめる(定着工程)工程からなる。これらの工程のうち定着工程においては、トナーを構成する結着樹脂の材料、物性を制御することにより、低エネルギー定着化が進められている。しかしながら、トナーが定着される紙等については、中性紙化、再生紙化は進められているものの、定着性を向上させる目的でそれを改良する試みはあまりなされていない。そこで製造時において表面改質剤等を用いて紙等の定着性を改良する試みが考えられるが、前記の水性樹脂分散体を用いる場合、前述のように皮膜の耐水性、機械的強度等が低下するなどの問題があり、これらを改善する必要性があ*

*った。

【0005】本発明は、以上の要求を満たす為になされたものであり、その目的は乳化剤を用いないため乾燥後の皮膜の耐水性が高い自己分散型水系ポリエスチル樹脂及びその製造方法を提供することにある。また本発明の他の目的は、トナーの低温定着性を改良するための該自己分散型水系ポリエスチル樹脂を用いた紙用表面処理剤組成物を提供することにある。

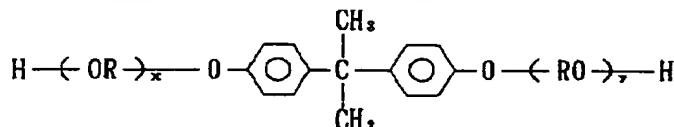
【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は

(1) (イ) 次式で表されるジオール成分、

【0007】

【化3】



【0008】(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を表し、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~7である。)

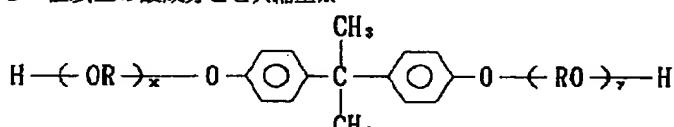
(ロ) 脂肪族ジオール、および(ハ)三価以上の多価アルコールよりなる群から選ばれる一種以上のアルコール成分と、(二)二価のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステル、および(ホ)三価以上の多価カルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルよりなる群から選ばれる一種以上の酸成分とを共縮重合

※合して得られる酸価が3~70KOHmg/gのポリエスチル樹脂を、ケトン系溶剤に溶解させ、中和剤を加えて該ポリエスチル樹脂のカルボキシル基をイオン化し、次いで水を加えた後、ケトン系溶剤を留去して水系に転相したものである自己分散型水系ポリエスチル樹脂、

(2) (イ) 次式で表されるジオール成分、

【0009】

【化4】



【0010】(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を表し、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~7である。)

(ロ) 脂肪族ジオール、および(ハ)三価以上の多価アルコールよりなる群から選ばれる一種以上のアルコール成分と、(二)二価のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステル、および(ホ)三価以上の多価カルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルよりなる群から選ばれる一種以上の酸成分とを共縮重合して得られる酸価が3~70KOHmg/gのポリエスチル樹脂を、ケトン系溶剤に溶解させ、中和剤を加えて該ポリエスチル樹脂のカルボキシル基をイオン化し、次いで水を加えた後、ケトン系溶剤を留去して水系に転相することを特徴とする自己分散型水系ポリエスチル樹脂の製造方法、並びに、(3)紙用表面処理剤の成分として前記(1)記載の自己分散型水系ポリエスチル樹脂

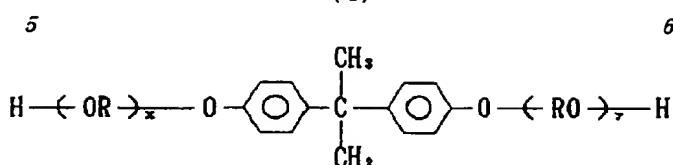
を含有することを特徴とする紙用表面処理剤組成物に係わるものである。

【0011】本発明の自己分散型水系ポリエスチル樹脂の製造に用いられるポリエスチル樹脂は、アルコール成分とカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステル等の酸成分を原料モノマーとして用いて製造する。アルコール成分としては後述する(イ)、(ロ)の二価アルコールと(ハ)の三価以上の多価アルコールが用いられ、カルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとしては後述する(二)の二価のカルボン酸等と(ホ)の三価以上の多価カルボン酸等が用いられる。

(イ)のジオールとしては、次式で表されるジオールが挙げられ、

【0012】

【化5】



【0013】(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を表し、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~7である。)具体的には、例えばポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物等を挙げることができる。

【0014】(ロ)の脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジブロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0015】(ハ)の三価以上の多価アルコールとしては、例えばソルビトル、1, 2, 3, 6, -ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4, -ブタントリオール、1, 2, 5, -ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルブロバントリオール、2-メチル-1, 2, 4, -ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールブロバン、1, 3, 5, -トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。本発明では前記(イ)~(ハ)のアルコール成分よりなる群から選ばれる一種以上が使用され、そのとき(イ)のジオール成分は全アルコール成分中40~100モル%、(ロ)のジオール成分は全アルコール成分中20モル%未満用いられる。(ハ)の三価以上のアルコール類は全アルコール成分中60モル%未満で用いられる。60モル%以上になると、ケトン系溶剤に不溶となり、転相が困難となる。

【0016】(二)の二価のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとしては、例えばマレイン酸、フマール酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン

酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、イソオクチルコハク酸等、又はこれらの酸の無水物もしくは低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0017】(ホ)の三価以上のカルボン酸、その酸無水物又はその低級アルキルエステルとしては、例えば1, 2, 4, -ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7, -ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4, -ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4, -ブタントリカルボン酸、1, 2, 5, -ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4, -シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8, -オクタンテトラカルボン酸、ビロメリット酸、エンポール三量体酸等、又はこれらの酸の無水物もしくは低級アルキルエステル等が挙げられる。本発明では前記(二)~(ホ)の酸成分よりなる群から選ばれる一種以上が使用され、そのとき(二)の二価のカルボン酸等は、全酸成分中40~100モル%用いられ、(ホ)の二価以上の多価カルボン酸類は、全酸成分中60モル%未満で用いられる。60モル%以上になると、ケトン系溶剤に不溶となり、転相が困難となる。(ハ)の三価以上の多価アルコールと(ホ)の三価以上の多価カルボン酸誘導体を併用する場合、全構成単量体中30モル%未満で用いられる。30モル%以上になると、ケトン系溶剤に不溶となり転相が困難となる。末端基制御、分子量制御を目的として一価のアルコール、一価のカルボン酸誘導体を各々10モル%以下で用いることができる。

【0018】本発明に用いられるポリエステル樹脂は、以上の原料モノマーを共縮重合させて得られるものである。共縮重合の方法としては、特に限定されることなく公知の方法が用いられる。本発明に用いられるポリエステル樹脂は、酸価(JIS K 0070に準じる)が3~70KOHmg/gの範囲のものが好ましく、更に好ましくは5~60KOHmg/gである。3KOHmg/g未満では安定な自己分散型水系ポリエステル樹脂分散物が得られない。一方、酸価が70KOHmg/gを越えると塗膜或いは紙に塗布後の耐水性が劣る為好ましくない。ここで樹脂の酸価は、酸成分とアルコール成分の構成比率を変えたり、カルボン酸エステルを用いたり、一価のアルコールで酸価を封鎖したりすることにより調整することができる。本発明に用いられるポリエス

テル樹脂は、DSC（示差走査熱量計）により測定されるガラス転移温度が25℃以上であることが好ましい。25℃未満では、水系に転相、紙に塗布後、高温高湿下（35℃、80%RH）に紙を重ねて置くと、ポリエステル樹脂の紙写りが起こり、好ましくない。ここで樹脂のガラス転移温度は、構成単量体の組成比率を変えることにより調整することができる。

【0019】本発明に用いられるポリエステル樹脂は、数平均分子量が2,500～70,000であることが好ましい。2,500未満では、転相後の樹脂を用いて形成した塗膜の物性が劣り、又、70,000を越えると転相工程において高粘度となり好ましくない。

【0020】本発明の自己分散型水系ポリエステル樹脂の製造方法は、前記の所定の酸価を有するポリエステル樹脂をケトン系溶剤に溶解させ、中和剤を加えて該ポリエステル樹脂のカルボキシル基をイオン化し、次いで水を加えた後、ケトン系溶剤を留去して水系に転相することを特徴とする。より具体的には、例えば、攪拌機、還流冷却管、温度計、滴下ロート、窒素ガス導入管のついた反応器を準備し、ケトン系溶剤に溶解した所定の酸価を有するポリエステル樹脂に、中和剤等を加え、カルボキシル基をイオン化し（すでにイオン化されている場合は不要）、次いで水を加えた後、ケトン系溶剤を留去して水系に転相することにより得られる。ケトン系溶剤への溶解、中和剤の添加は、通常ケトン系溶剤の沸点以下の温度で行い、また、ここで用いられる水としては、例えばイオン交換水等が挙げられる。

【0021】このとき用いられるケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジブロビルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソブロビルケトン等が挙げられ、好ましくは、メチルエチルケトンである。また中和剤としては、例えばアンモニア水、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液、アリルアミン、イソブロビルアミン、ジイソブロビルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、3-ジエチルアミノプロビルアミン、トリ-ヌ-オクチルアミン、t-ブチルアミン、s e c-ブチルアミン、プロビルアミン、メチルアミノプロビルアミン、ジメチルアミノプロビルアミン、n-ブロバノールアミン、ブタノールアミン、2-アミノ-4-ペントノール、2-アミノ-3-ヘキサノール、5-アミノ-4-オクタノール、3-アミノ-3-メチル-2-ブタノール、モノエタノールアミン、イソブロバノールアミン、ネオペンタノールアミン、ジグリコールアミン、エチレンジアミン、1,3-ジアミノブロバン、1,2-ジアミノブロバン、1,6-ジアミノヘキサン、1,9-ジアミノノナン、1,12-ジアミノドデカン、二量体脂肪酸ジアミン、2,2,4,-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4,-

トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルペラジン、N-アミノプロピルペラジン、N-アミノプロピルジペリジプロパン、ペラジン等のアミン類等を挙げることができる。これらの中和剤の使用量は、少なくともポリエステル樹脂の酸価を中和できる量であれば良い。

【0022】このようにして得られる自己分散型水系ポリエステル樹脂の数平均分子量は、通常2,500～70,000である。これは転相に用いた前記のポリエステル樹脂の分子量に対応したものである。また得られる自己分散型水系ポリエステル樹脂の粒径は、好ましくは0.001～10.0μmであり、更に好ましくは0.001～1.0μmである。10.0μmを越えると分散安定性が不良となり好ましくない。

【0023】本発明の自己分散型水系ポリエステル樹脂は、織物、不織布、紙、木材、皮革、ゴム、プラスチック、金属、ガラス、コンクリート、石膏、窯業系サイディング材、ALC板等に含浸させるか、或いはこれらの表面に塗布することにより、表面コーティング、接着、風合い改良などの性質向上の効果を得ることができる外、陰極線管用フィルミング液、バーコードラベル（POSラベル）用コーティング剤、土木建築関係、インキ、塗料、粉末エマルション並びにゴムラテックスや樹脂エマルションが一般に応用されている分野で有利に利用することができる。また、構造的に見て高分子界面活性剤であるのでバインダーとしての用途の他、一般的の界面活性剤として広範な用途を有する。例えば乳化重合用保護コロイド、石炭及び炭酸カルシウム等の分散剤、凝集剤、結着剤、表面改質剤等々の用途がある。

【0024】これらの用途のうち、特に紙用表面処理剤として該自己分散型水系ポリエステル樹脂を用いた場合、有効であることが判った。即ち、本発明の自己分散型水系ポリエステル樹脂を普通紙複写機、普通紙プリンター等に用いられる熱転写用紙（転写紙）の表面に塗布することにより、トナー或いは熱転写用インクと紙との定着強度を改善させることができる。

【0025】また、本発明の紙用表面処理剤組成物を用いた紙の表面処理方法は、例えば原紙にブレードコーダー等を使用して、塗工温度、塗工圧、塗工量、塗工速度等を適宜調整して塗工し、その後ドライヤー等を用いて乾燥させればよい。

【0026】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されることは勿論である。尚、以下の「部」及び「%」は特記していない限り全て重量基準である。

【0027】製造例1（ポリエステル樹脂製造）
ポリオキシプロピレン（2.2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン1050g、スマール酸340g、ハイドロキノン1.5gをガラス製2リット

ルの4つロフラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、及び空素導入管を取りつけ、マントルヒーター中で、空素気流下にて210℃にて攪拌しつつ反応せしめた。重合度はASTM E 28-5 1Tに準ずる軟化点より追跡を行い、軟化点が100℃に達した時反応を終了した。得られた樹脂は淡黄色の固体であり、DSCによるガラス転移温度は61.5℃であった。又、該樹脂の酸価（JIS K 0070に準じた方法により測定）は21.5KOHmg/g、数平均分子量（ゲルバーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレン換算）は3,500であった。当該ポリエステル樹脂をポリエステル樹脂Aとする。

【0028】製造例2（ポリエステル樹脂製造）

ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン716g、1,4-ブタジオール12g、トリメチロールプロパン72g、フマル酸278g、イソドデセニルコハク酸127g、及びハイドロキノン1.5gを用いて製造例1と同様の装置、手順により反応せしめ、軟化点が120℃に達した時反応を終了した。得られた樹脂は淡黄色の固体であり、DSCによるガラス転移温度は65.0℃であった。又、該樹脂の酸価は2.0KOHmg/g、数平均分子量は4,000であった。当該ポリエステル樹脂をポリエステル樹脂Bとする。

【0029】実施例1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、空素導入管を備えた反応器にメチルエチルケトン300部を投入し、製造例1で得られたポリエステル樹脂Aを室温にて添加溶解させた。上記ポリエステル溶液にトリエチルアミンを2.7部添加して中和し、続いてイオン交換水1000部を加えた後、250rpmの攪拌数で減圧下、50℃以下でメチルエチルケトンを留去し、本発明の自己分散型水系ポリエステル樹脂（1）を得た。平均粒径は0.9μmであった。粒径は、COULTER ELECTRONICS社製のCOULTER MODEL N4で測定した。

【0030】実施例2

製造例2で得られたポリエステル樹脂Bを50部用い、メチルエチルケトン300部、中和用に10%水酸化ナトリウム水溶液を10部、イオン交換水1,000部を用いて、実施例1と同様の操作により、本発明の自己分

散型水系ポリエステル樹脂（2）を得た。平均粒径は0.5μmであった。

【0031】試験例

下記（1）の要領にて原紙を作製した後、それに下記（2）の要領にて紙用表面処理剤組成物を塗工して中性電子写真用転写紙を作製し、（3）の要領にて市販複写機にてトナーの定着試験を行った。

（1）原紙の作製

下記の原料を記載された量だけ用いて原紙を作製した。

バルブ：LBKP（カナディアンスタンダードフリーネス）400ml

填料：軽質炭酸カルシウム（市販品）を紙中炭酸カルシウムが8%になるように調節して添加

定着剤：カチオン化澱粉（市販品）、バルブ重量に対する固型分0.5%

サイズ剤：ケテン二量体系サイズ剤（サイリーンS94、花王製）、バルブ重量に対する固型分0.03%

歩留向上剤：カチオン性ポリアクリラミド系高分子（市販品）、バルブ重量に対する固型分0.02%

20 以上の原料の添加は、バルブ、填料、定着剤、サイズ剤、歩留向上剤の順で行った。定着時のpHは8.0であった。抄造はタッピング角型手抄き機を用い、プレスは3.5kgw/cm²で2分間行い、乾燥は回転式ドライヤーで100℃にて40秒間行い、キャレンダー線圧は30kg/cm²で坪量70g/m²の原紙を調製した。このようにして得られた原紙を坪量すると70g/m²であった。

（2）塗工

上記で得られた原紙を用いて、ブレードコーティングを使用して、塗工温度70℃、塗工圧0.3~0.4kg/cm²、塗工速度100m/分にて、表1に示した紙用表面処理剤が表中の塗工量となる様に紙用表面処理剤組成物を塗工した。この後、回転式ドライヤーを用い、105℃、40秒で乾燥し、中性電子写真用転写紙（塗工紙①~③）を作製した。ここで塗工紙①には比較のため酸化澱粉からなる紙用表面処理剤組成物を用いた。また塗工紙②~③には前記の実施例で得られた自己分散型水系ポリエステル樹脂（1）及び（2）を用いた。

【0032】

【表1】

	紙用表面処理剤	塗工量
塗工紙①	酸化澱粉	0.80g/m ²
塗工紙②	酸化澱粉 ポリエステル樹脂(1)	0.60g/m ² 0.20g/m ²
塗工紙③	酸化澱粉 ポリエステル樹脂(2)	0.60g/m ² 0.20g/m ²

【0033】(3) 定着試験

市販の電子写真複写機で、定着ローラーの回転速度を255mm/秒、定着装置中のヒートローラー温度を可変にし、オイル塗布装置を除去したものにて、前記酸化銀のみ塗工した紙(塗工紙①)、酸化銀粉以外に自己分散型水系ポリエスチル樹脂を塗工した紙(塗工紙②)～*

*③) を通紙して、純正のトナーを用いて画像出しを行なった。定着温度を100℃～220℃に制御し、画像の定着性、オフセット性を評価した。その結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

	最低定着温度 (℃)	低温オフセット 消滅温度 (℃)	高温オフセット 発生温度 (℃)
塗工紙①	175	150	220<
塗工紙②	160	140	220<
塗工紙③	162	140	220<

【0035】ここでの最低定着温度とは、底面が15mm×7.5mmの砂消しゴムに500gの荷重を載せ、定着機を通して定着された画像の上を5往復こすり、こする前後でマクベス社製の反射濃度計にて光学反射密度を測定し、以下の定義による定着率が70%を越える際の定着ローラーの温度をいう。

定着率=こすった後の像濃度/こする前の像濃度×100

【0036】表2から明らかな様に、本発明の自己分散型水系ポリエスチル樹脂を塗工した紙は、塗工しない紙に比べて複写機用として最低定着温度を低下せしめるこ

とが可能である。更に、塗工紙②、③を高温高湿下(35℃、85%RH)の条件下に1日放置しても紙のしなりはなかった。

【0037】

【発明の効果】本発明によると、所定の酸価を有するポリエスチル樹脂をケトン系溶剤中でイオン化し、溶剤除去後、水系に転相することにより、乾燥後の皮膜の耐水性が高い自己分散型水系ポリエスチル樹脂を得ることができる。また該自己分散型水系ポリエスチル樹脂を用いることにより、トナーの低温定着性が改良可能な紙用表面処理剤組成物を提供することができる。